



**Теоретическое и экспериментальное  
исследования диаграмм фазовых  
равновесий**



# Основные понятия

- Термодинамическая система
- Гетерогенная система
- Фаза
- Квазистатический процесс
- Компонент
- Термодинамические параметры
- Интенсивные и экстенсивные параметры

# Квазистатический процесс

- Изменение состояния фазы, происходящее бесконечно медленно и непрерывно, так что в каждый момент времени фаза находится в равновесном состоянии
- Описывается уравнением Гиббса-Дюгема

$$SdT - VdP + \sum_{i=1}^k m_i d\mu_i = 0 \quad \text{или} \quad \sum_{i=1}^{k+2} Q_i d\varphi_i = 0$$

# Условия равновесия фаз

В условиях равновесия  
интенсивные параметры во  
всех фазах равны

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(f)}$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(f)}$$

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(f)}$$

.....

$$\mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(f)}$$

Возможное состояние каждой из фаз  
описывается уравнением Гиббса-  
Дюгема

$$S^{(1)} dT - V^{(1)} dP + \sum_{i=1}^k m_i^{(1)} d\mu_i = 0$$

$$S^{(2)} dT - V^{(2)} dP + \sum_{i=1}^k m_i^{(2)} d\mu_i = 0$$

.....

$$S^{(f)} dT - V^{(f)} dP + \sum_{i=1}^k m_i^{(f)} d\mu_i = 0$$

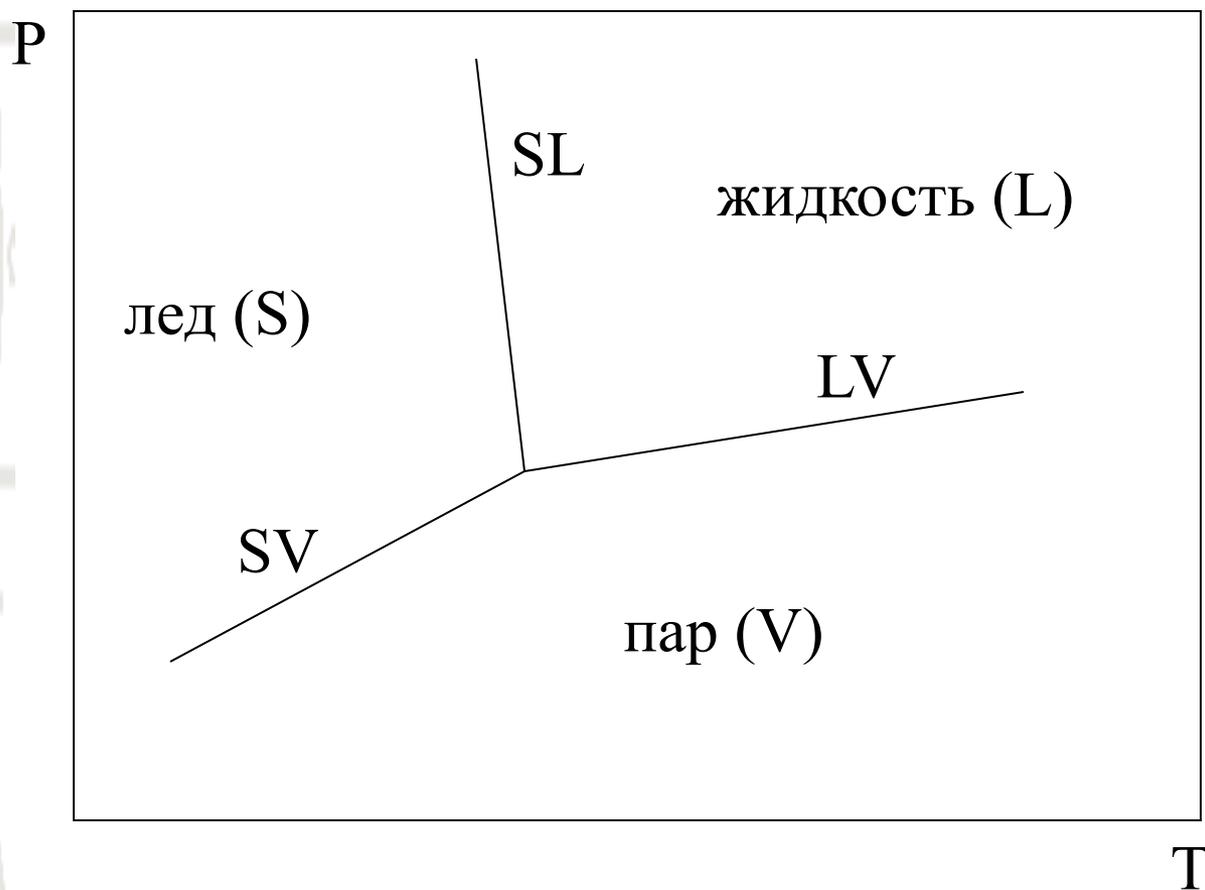
# ● Интенсивные и экстенсивные параметры

- Два типа параметров
  - интенсивные  $(\phi_i) : T, (-P), \mu_i$
  - экстенсивные  $(Q_i) : V, S, x_i$
- Связанные пары экстенсивных и интенсивных параметров, называются сопряженными  $T-S, (-P)-V, \mu - m$

# Фазовые диаграммы

- 2D графики функций
  - $\phi_i(\phi_j): P-T, \mu_i-P, \mu_i-T, \mu_i-\mu_j$
  - $\phi_i(Q_j): P-S, P-V, P-x_j, T-S, T-V, T-x_j, \mu_i-S, \mu_i-V, \mu_i-x_j$
  - $Q_i(Q_j): S-x_j, S-V, V-x_j, x_i-x_j$

# Пример: p-T диаграмма состояния ВОДЫ





# Фазовые диаграммы

- Отображения  $P$ - $T$ - $x$  - пространства на плоскость
  - проекции
  - сечения
- Получаются в разных условиях



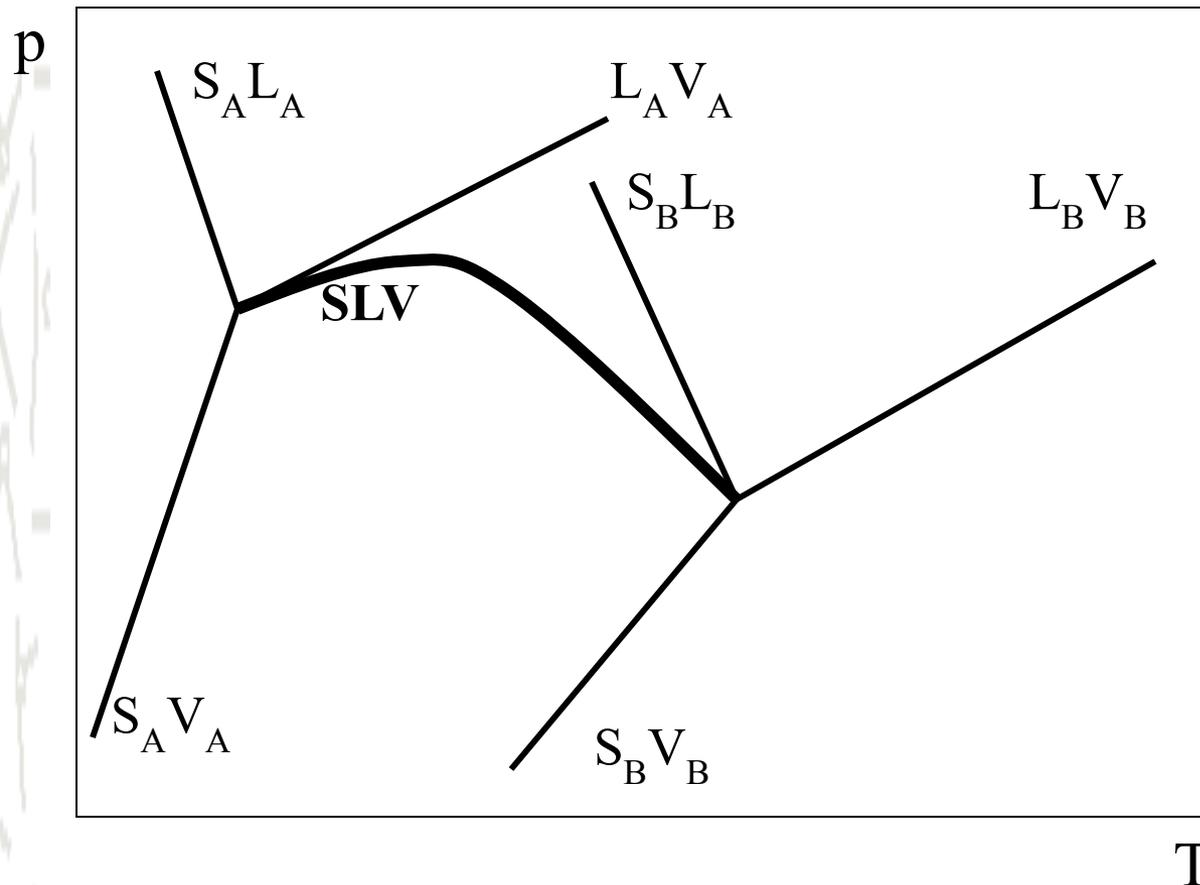
# Пример: двухкомпонентная система АВ

- Компоненты неограниченно растворимы в твёрдой и жидкой фазах
- Вариант знакомой диаграммы типа «рыбка»!

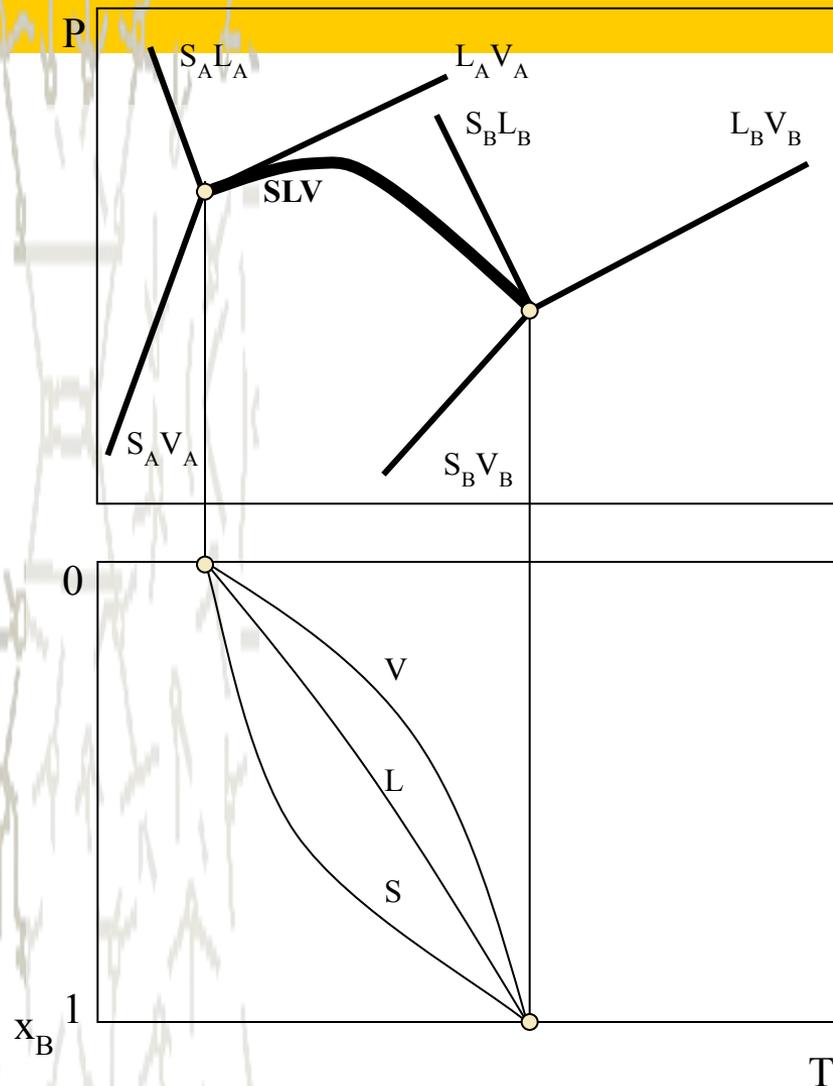
# Система АВ в Р-Т-х пространстве



# P-T проекция системы АВ

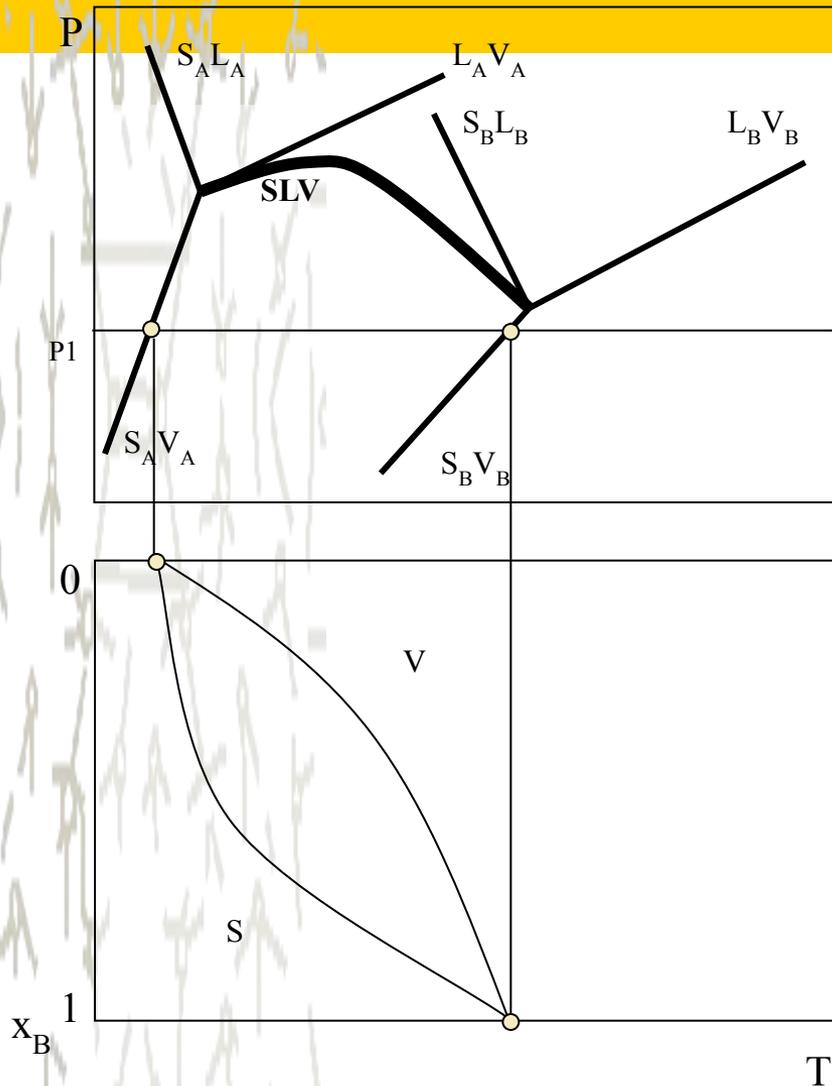


# T-x проекция системы АВ



- Проекция линий моновариантного равновесия на плоскость T-x
- Составы солидуса, ликвидуса и пара при одинаковой температуре не совпадают
- Линии моновариантных равновесий для однокомпонентных систем проецируются на ось температур и поэтому не видны

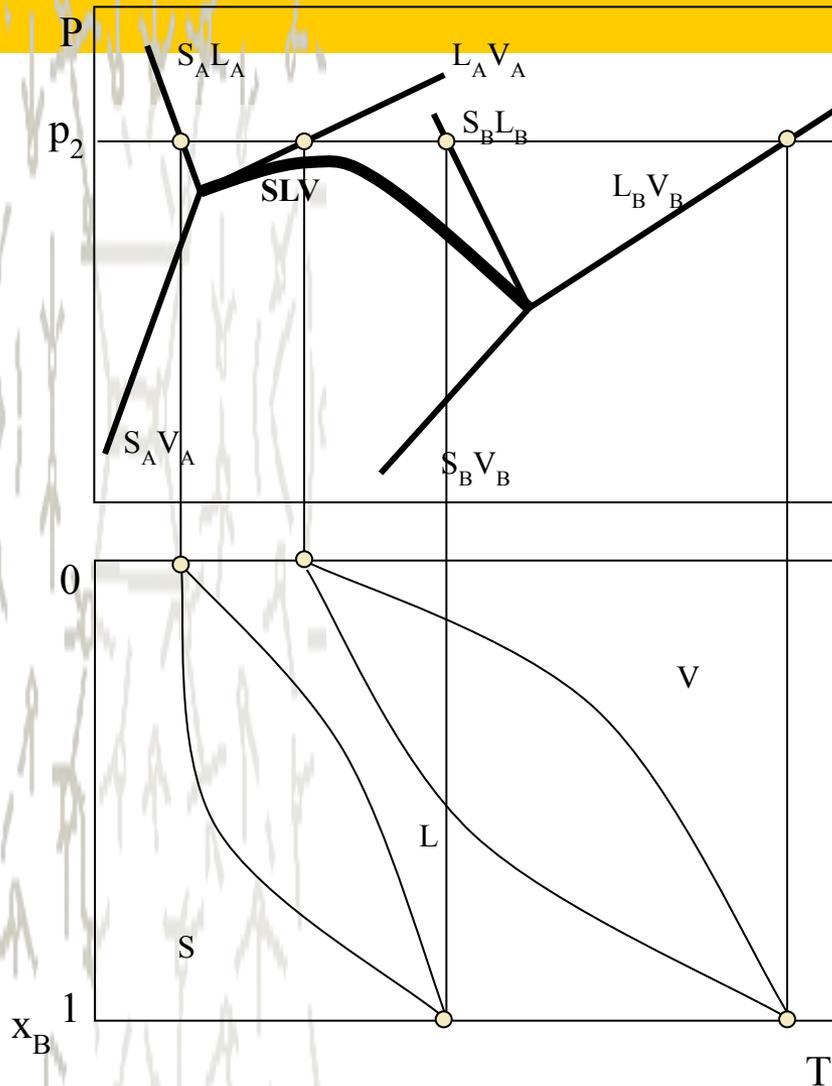
# T-x сечение системы АВ



- Сечение при давлении  $P_1$
- $P_1 = \text{const}$ , поэтому бивариантное равновесие твердое-пар становится моновариантным
- Сечения в однокомпонентных системах лежат на оси температур и поэтому не видны



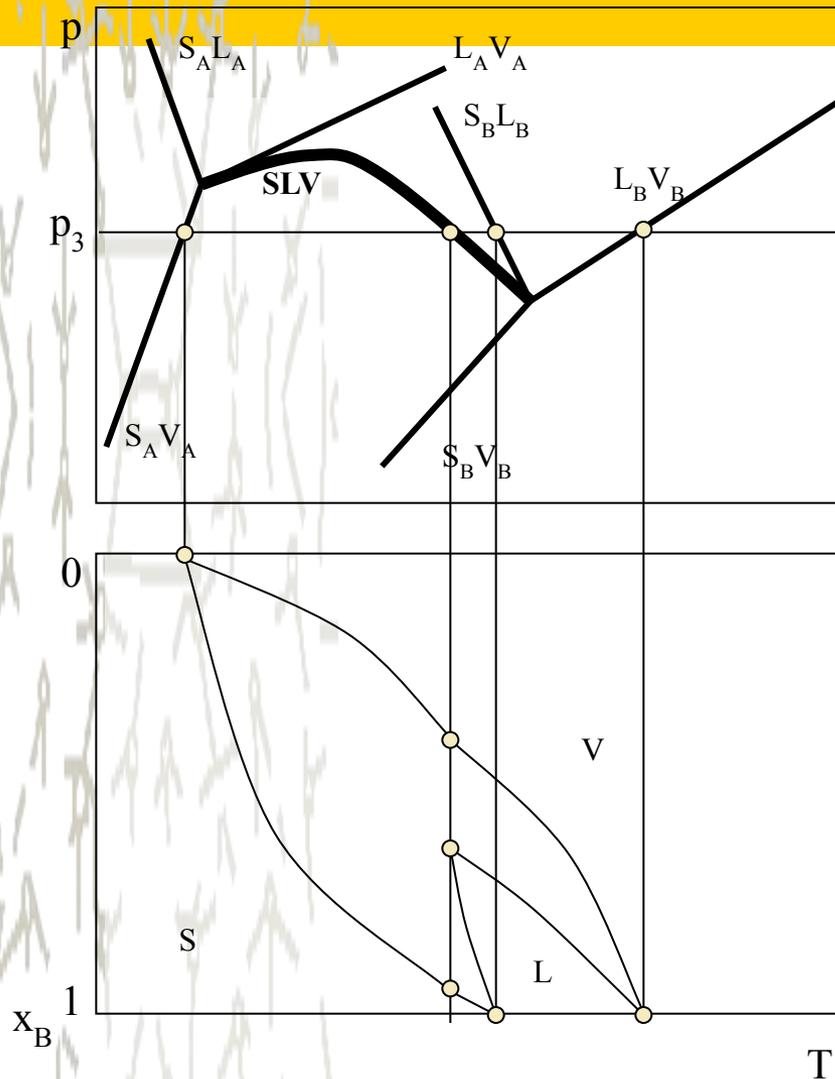
# T-x сечение системы АВ



- Сечение при давлении  $P_2$
- $P_2 = \text{const}$ , поэтому бивариантные равновесия твердое-жидкость и жидкость-пар становятся моновариантными
- Сечения в однокомпонентных системах лежат на оси температур и поэтому не видны

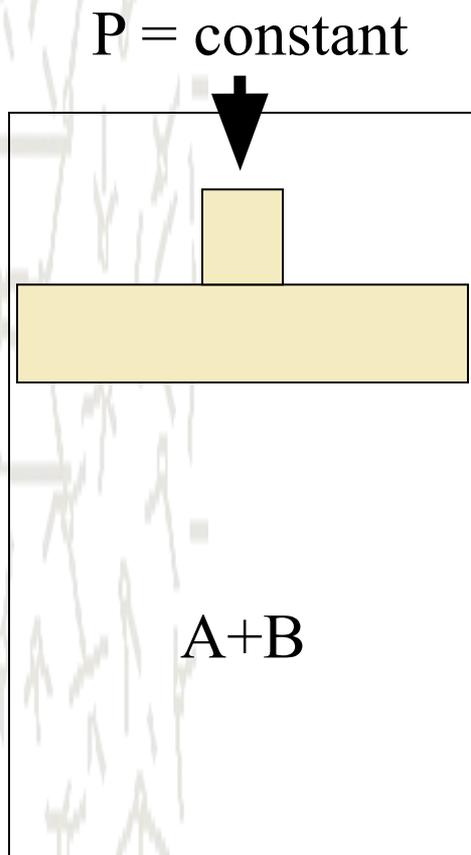


# T-x сечение системы АВ



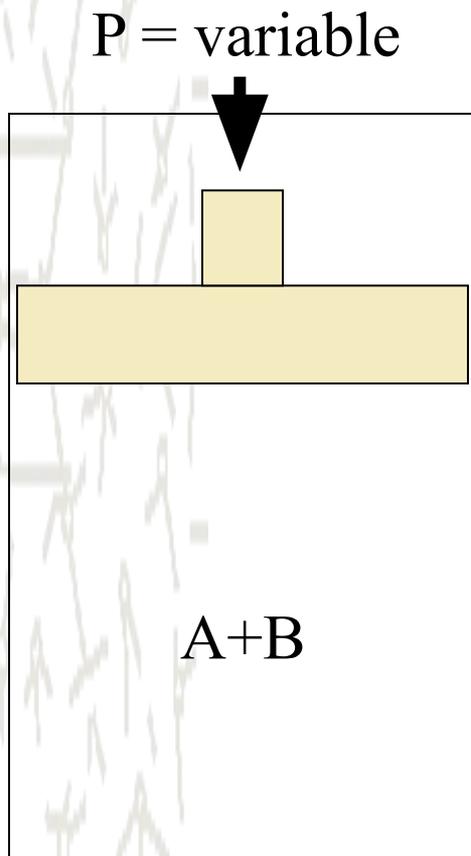
- Сечение при давлении  $P_3$
- $P_3 = \text{const}$ , поэтому бивариантные равновесия твердое-пар, жидкость-твердое и жидкость-пар становятся моновариантными, а моновариантное равновесие твердое-жидкость-пар - нонвариантным
- Сечения в однокомпонентных системах лежат на оси температур и поэтому не видны

# Получение T-x сечения

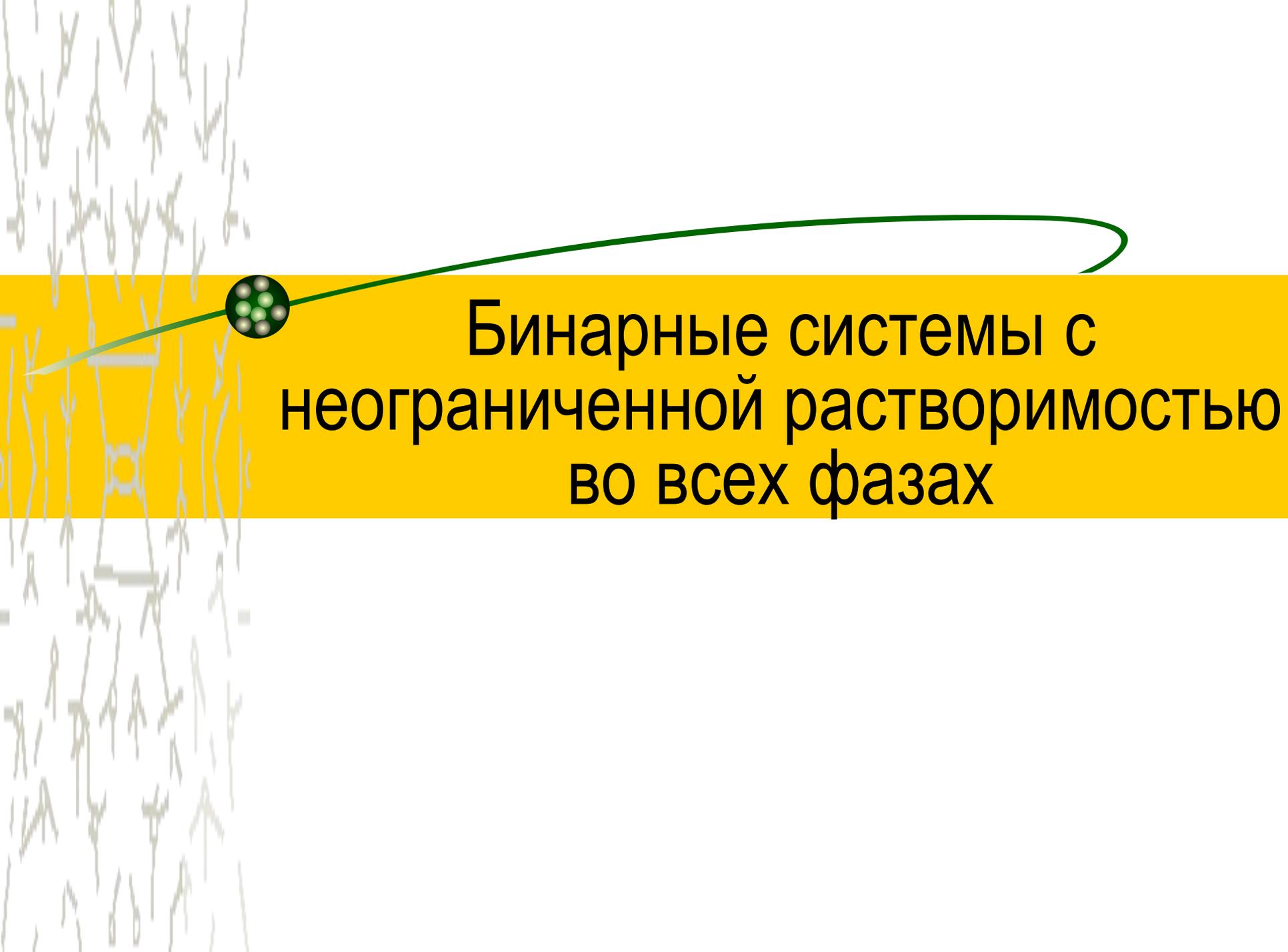


- Замкнутая система, ее валовый состав постоянен
- Поршень свободен,  $P = \text{const}$
- При разных температурах измеряем состав сосуществующих фаз и наносим точки на график  $T(x)$

# Получение T-x проекции

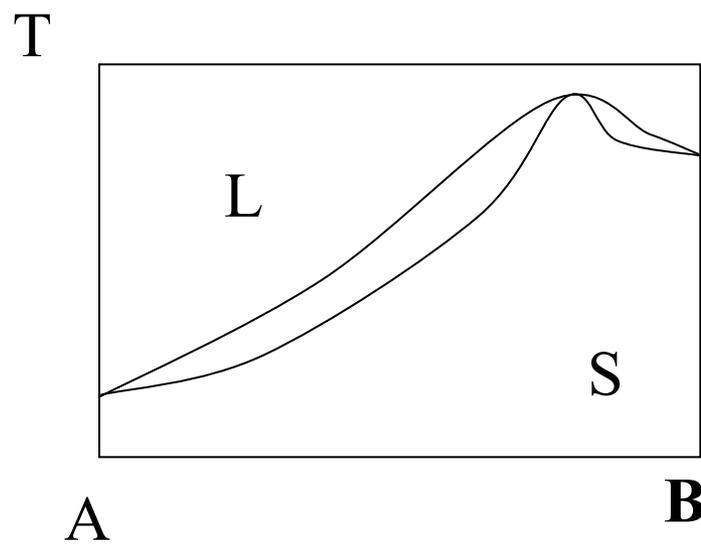
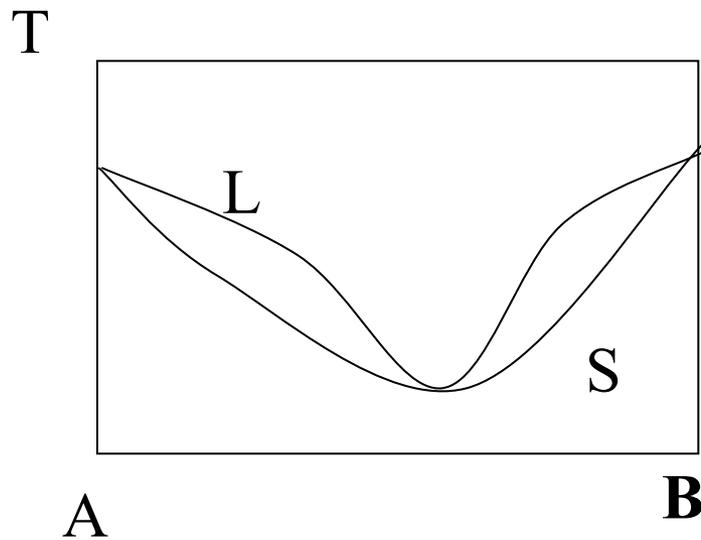
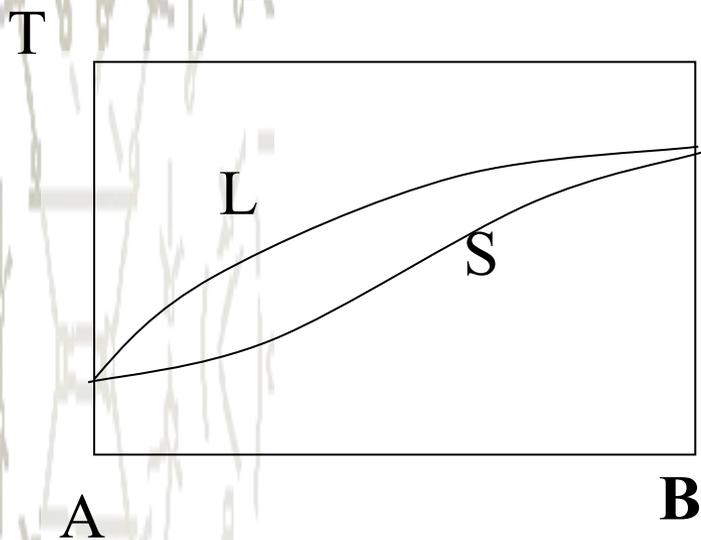


- Замкнутая система, ее валовый состав постоянен
- Давление поддерживается таким, чтобы система оставалась трехфазной
- При разных температурах измеряем состав сосуществующих фаз и наносим точки на график  $T(x)$

A decorative graphic on the left side of the slide features a green line that starts from the left edge, passes through a cluster of seven green dots, and then curves upwards and to the right, ending in a loop. The background is white with a faint, repeating pattern of chemical structures. A yellow horizontal band is positioned behind the text.

**Бинарные системы с  
неограниченной растворимостью  
во всех фазах**

# Системы с неограниченной растворимостью во всех сосуществующих фазах

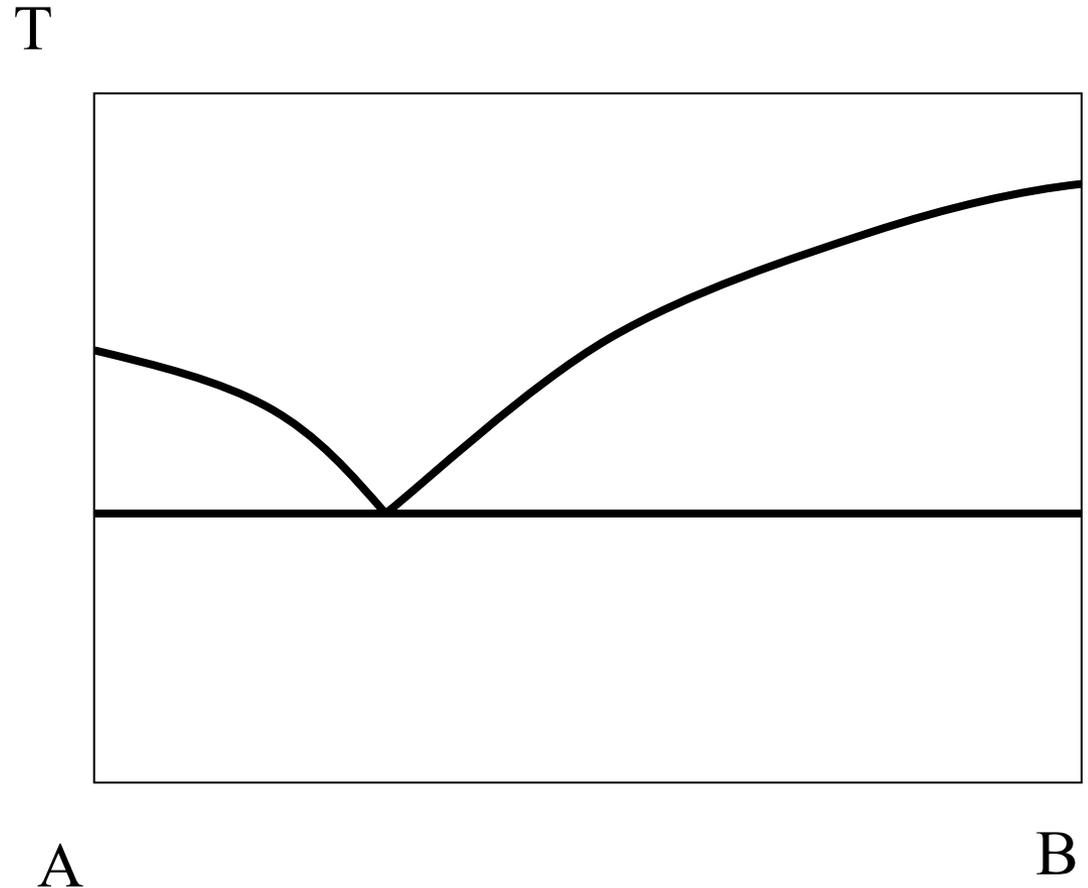




# Бинарные системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические

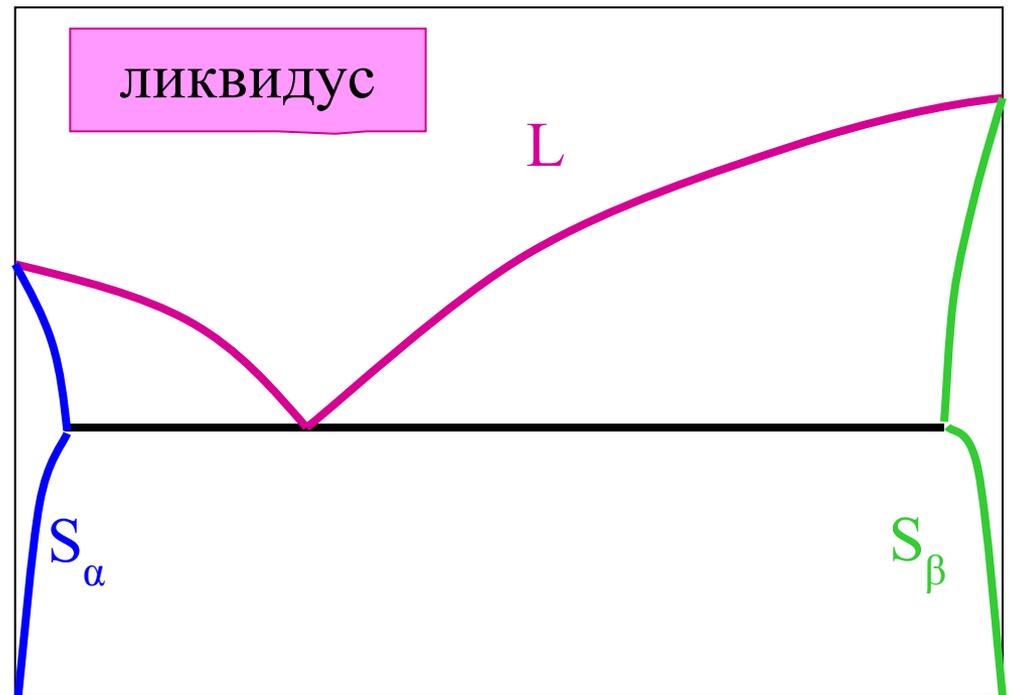


# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические

солидус

T



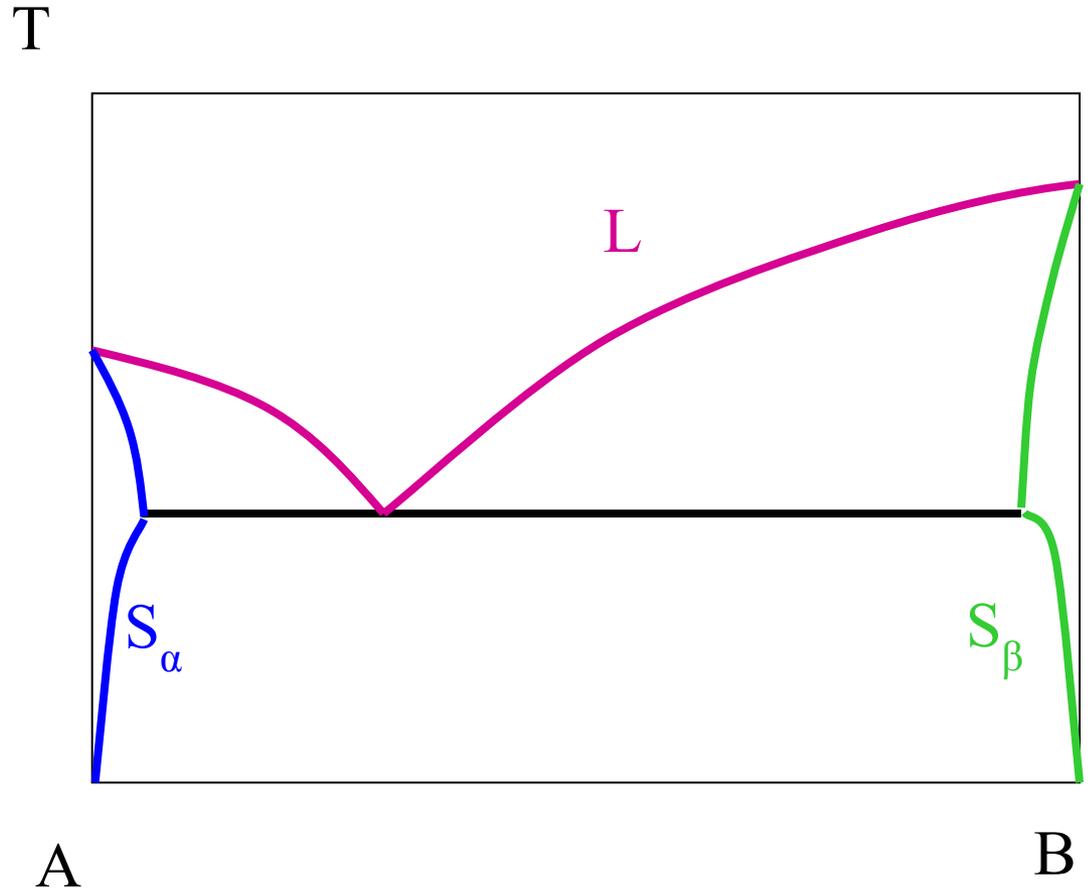
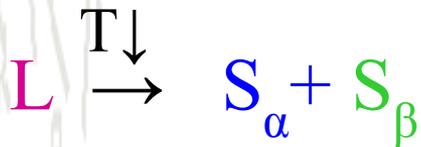
A

B

сольвус

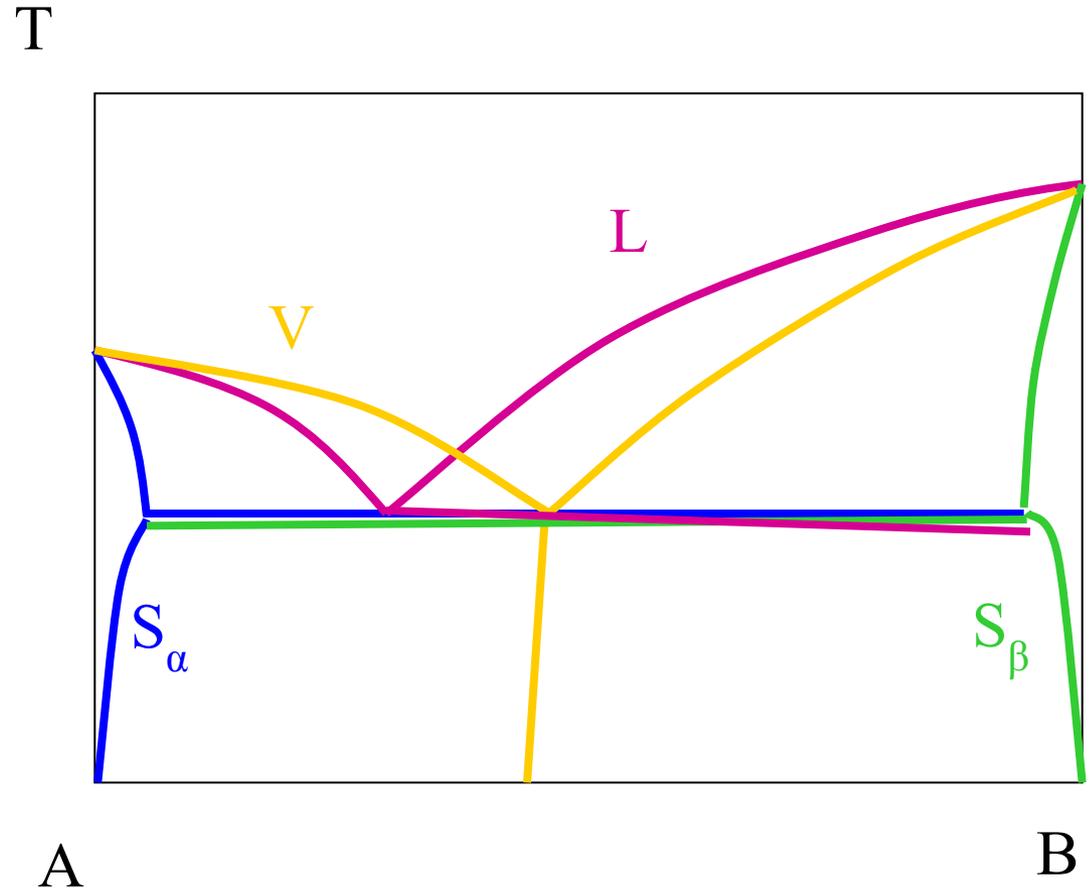
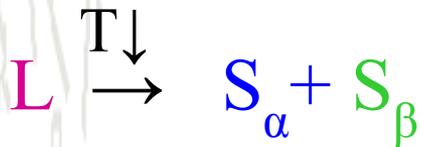
# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические



# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

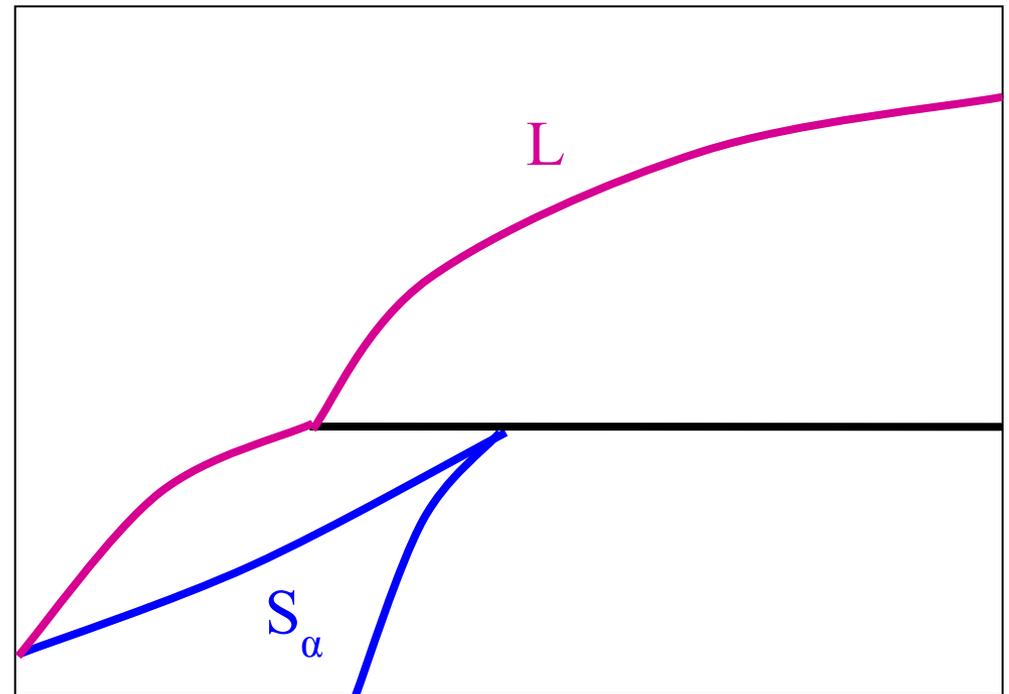
- Эвтектические



# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические

T



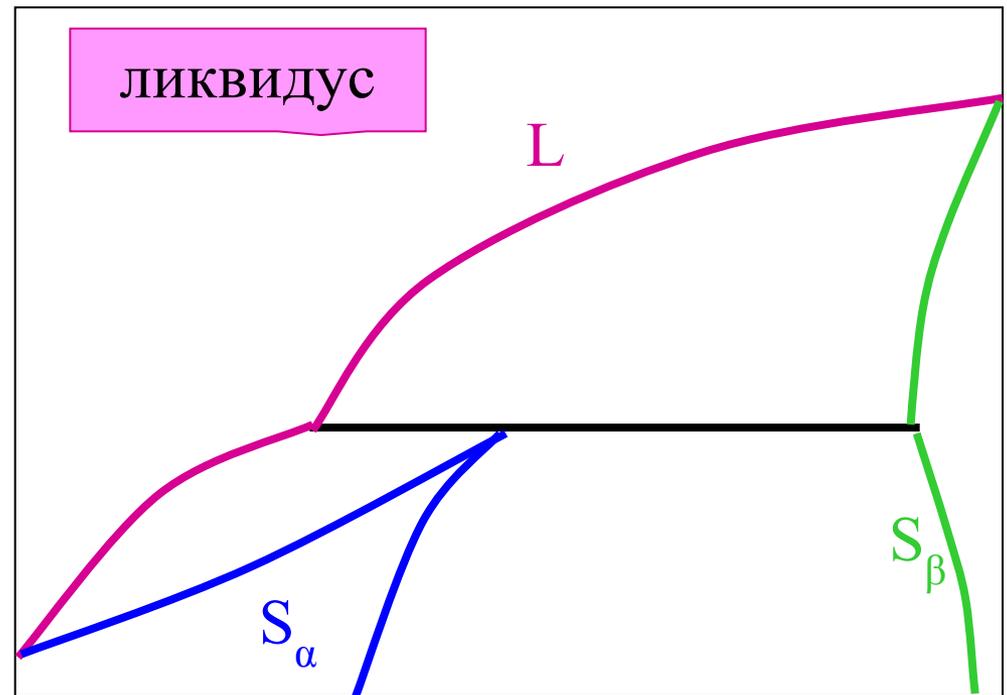
A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические

T



A

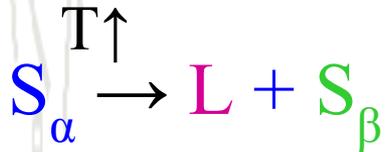
солидус

B

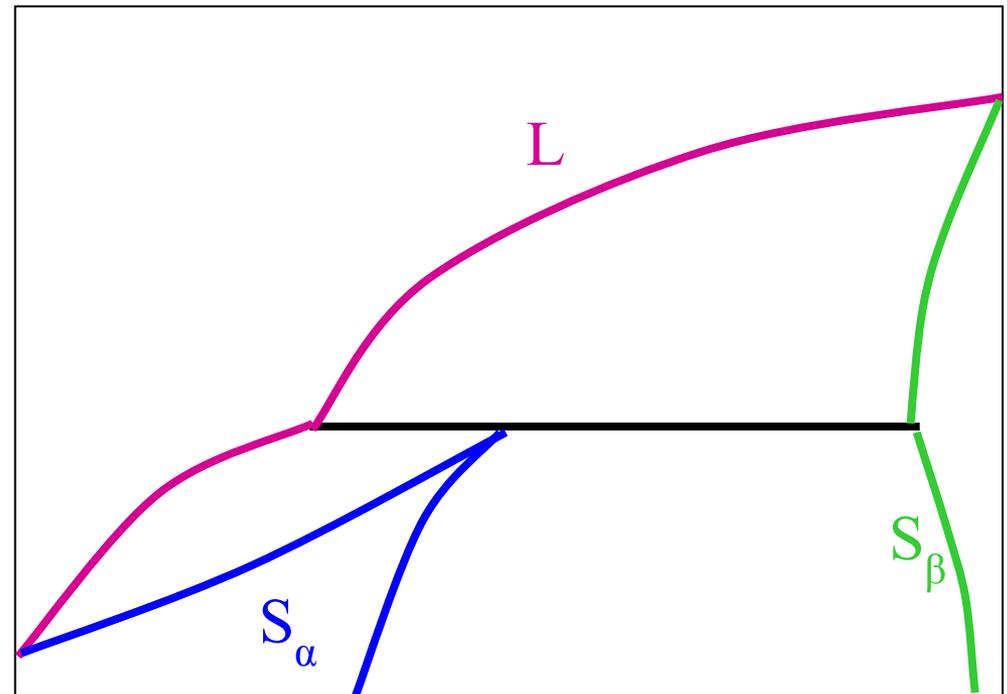
сольвус

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические



T

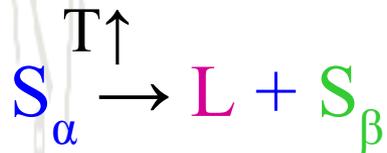


A

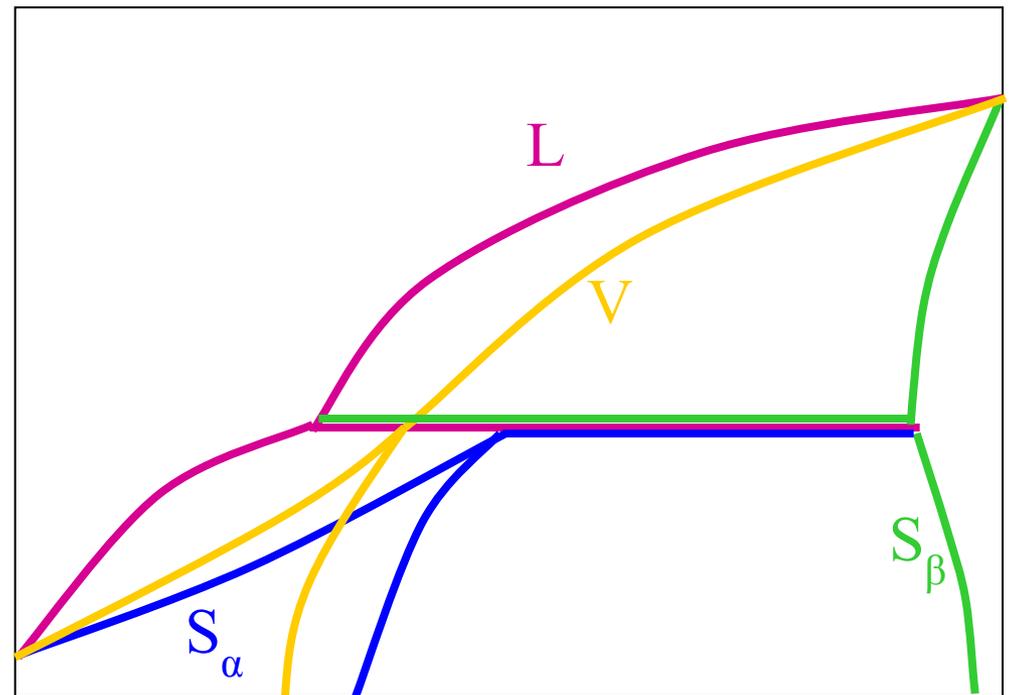
B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические



T



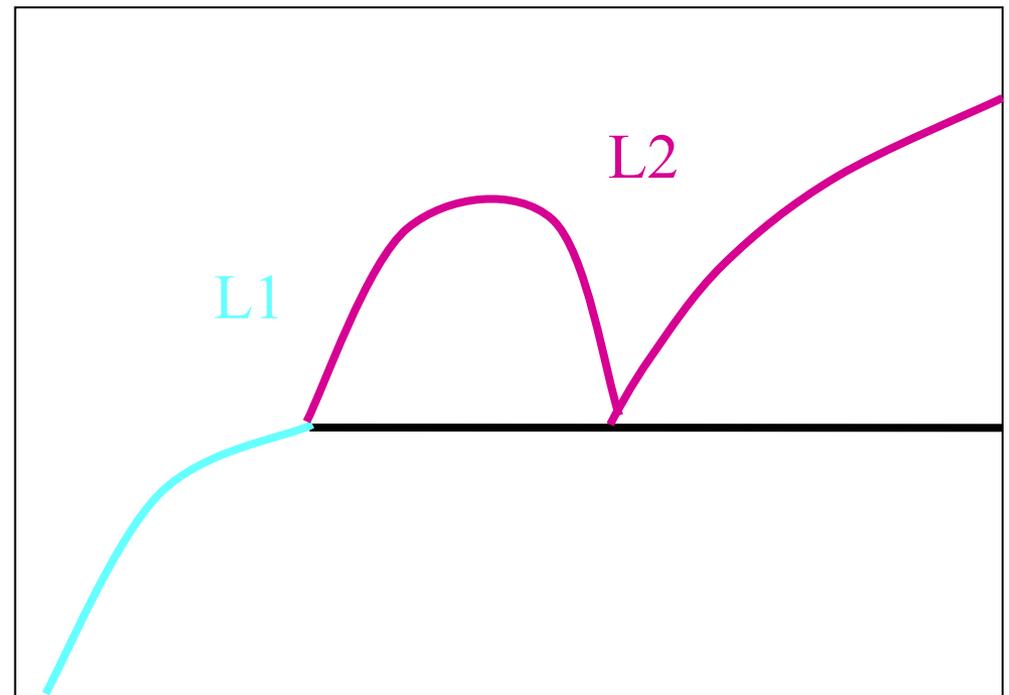
A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические

T



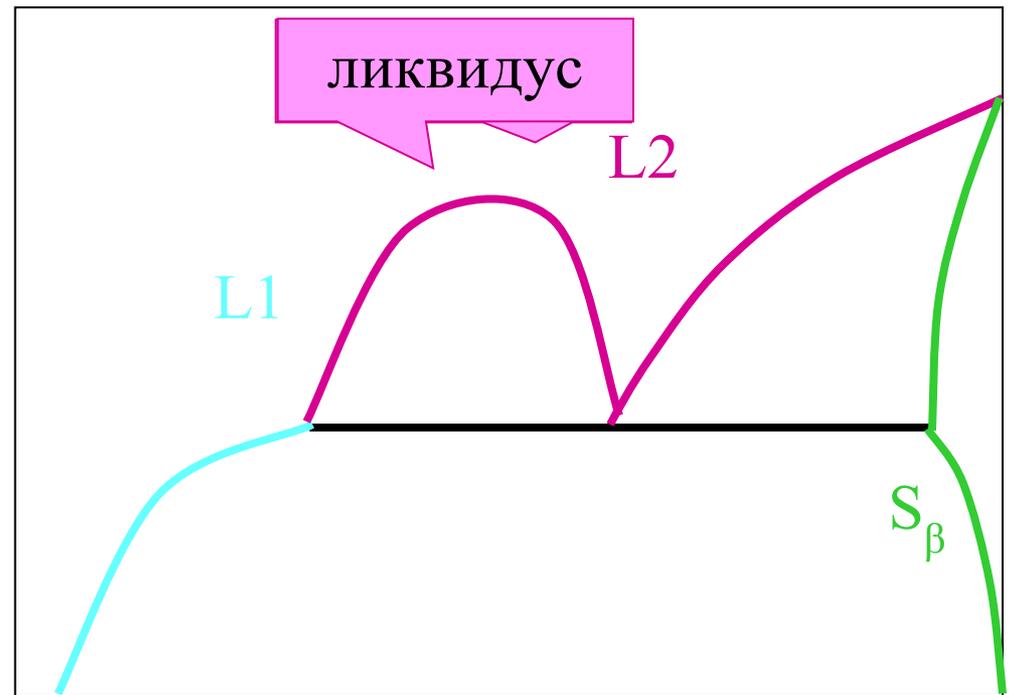
A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические

T



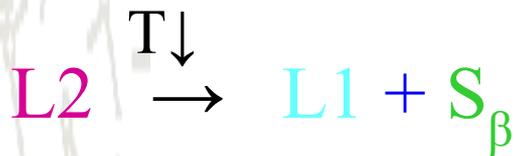
A

B

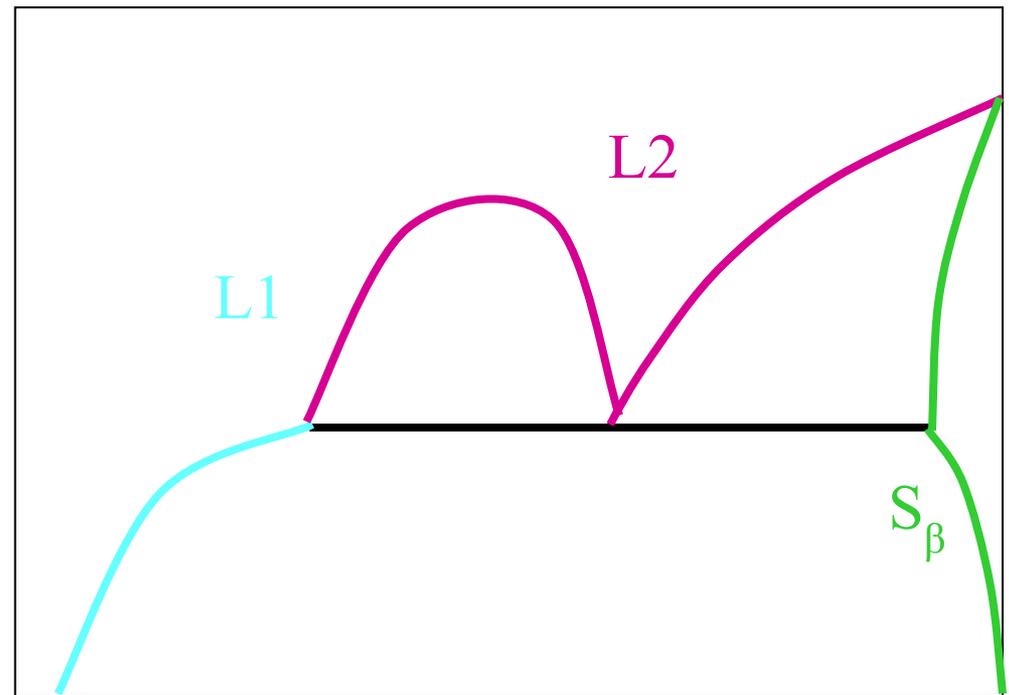
солидус

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические



T

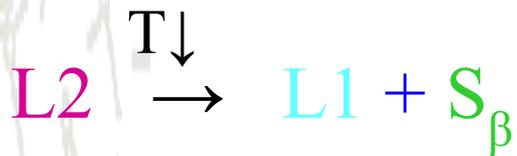


A

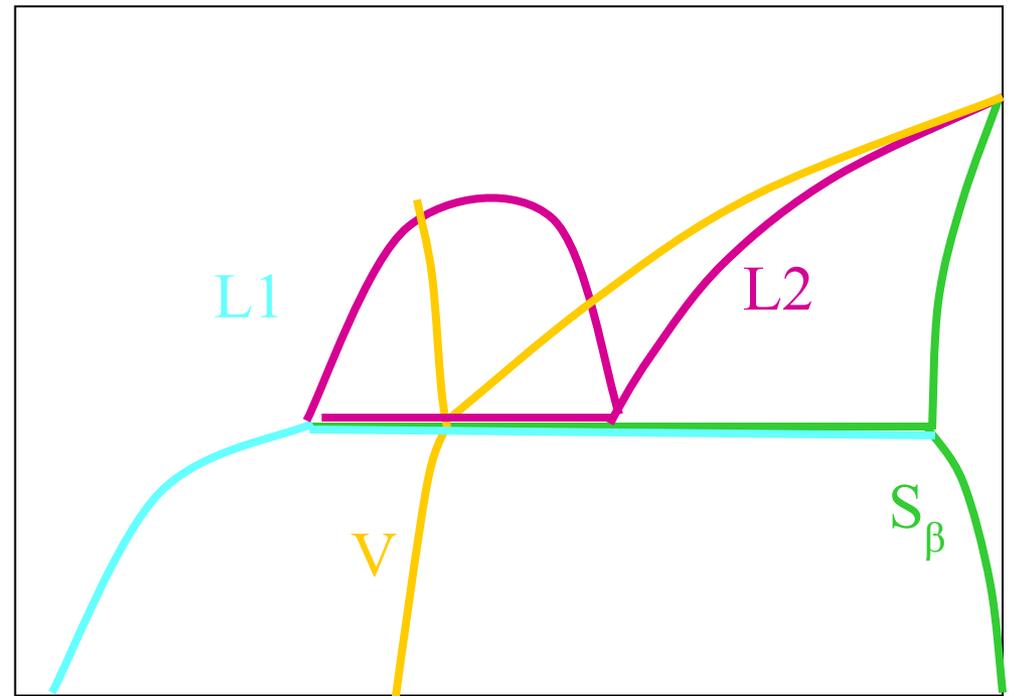
B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические



T



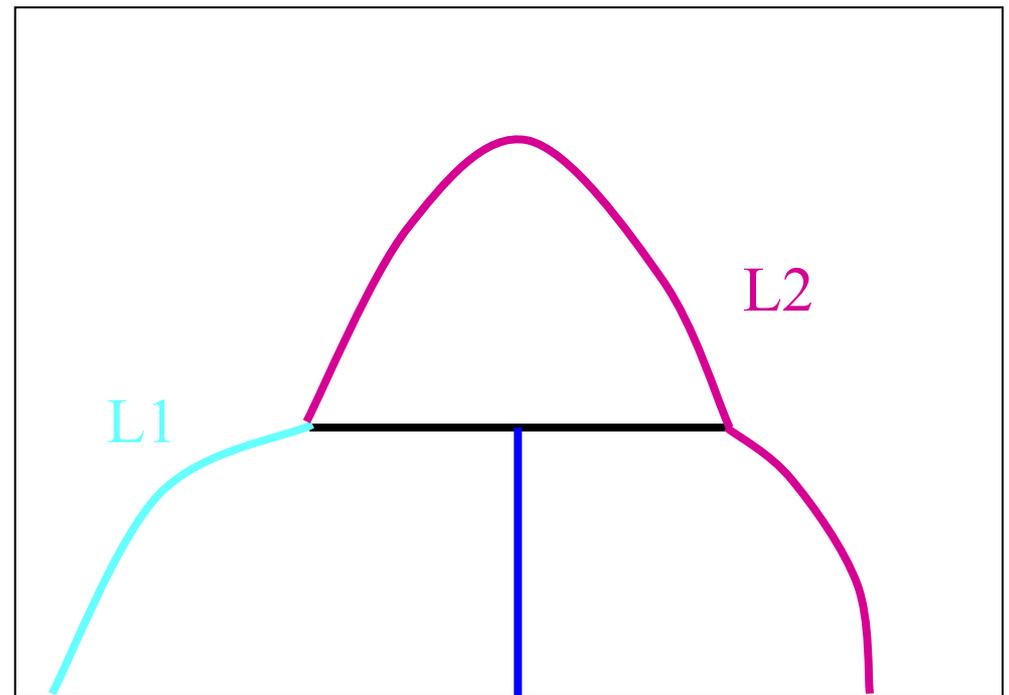
A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические
- Синтектические

T

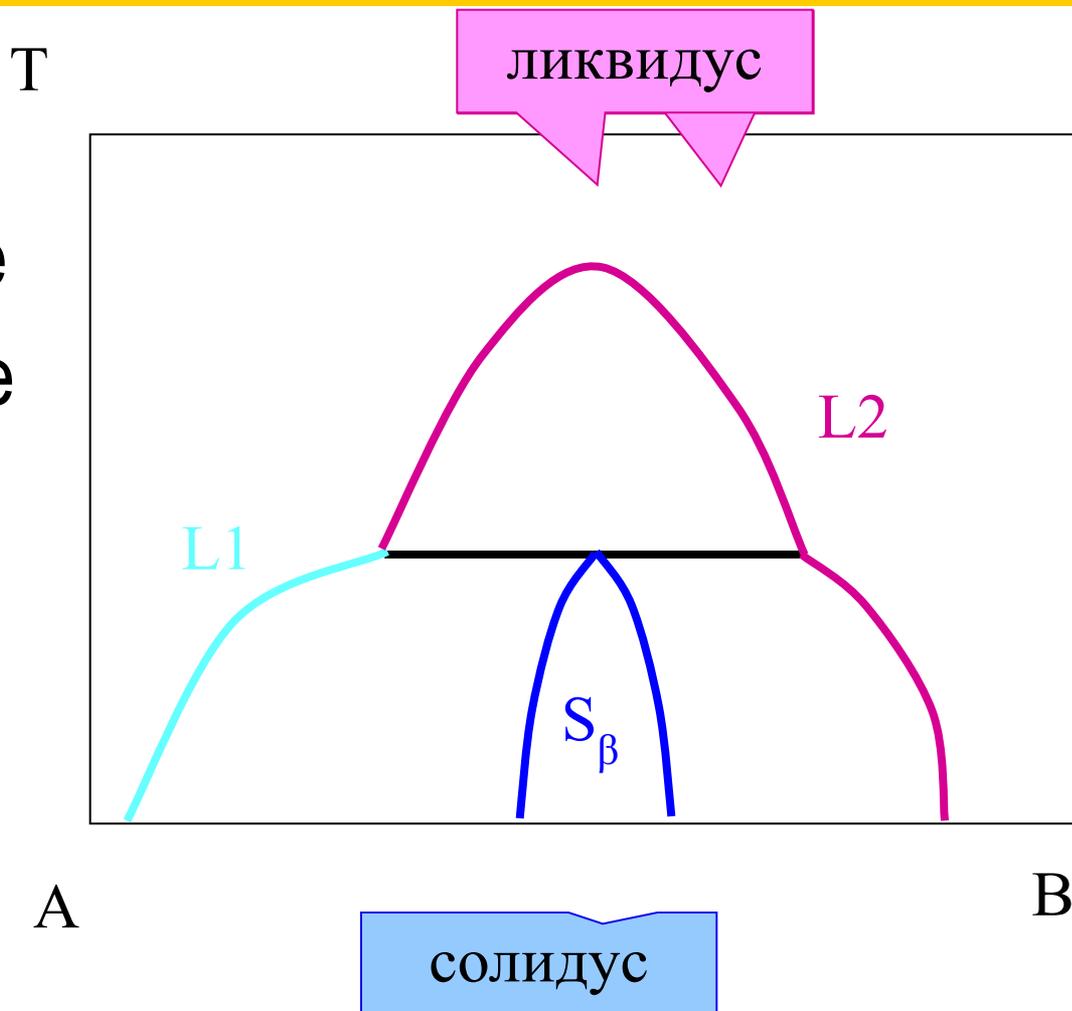


A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические
- Синтектические

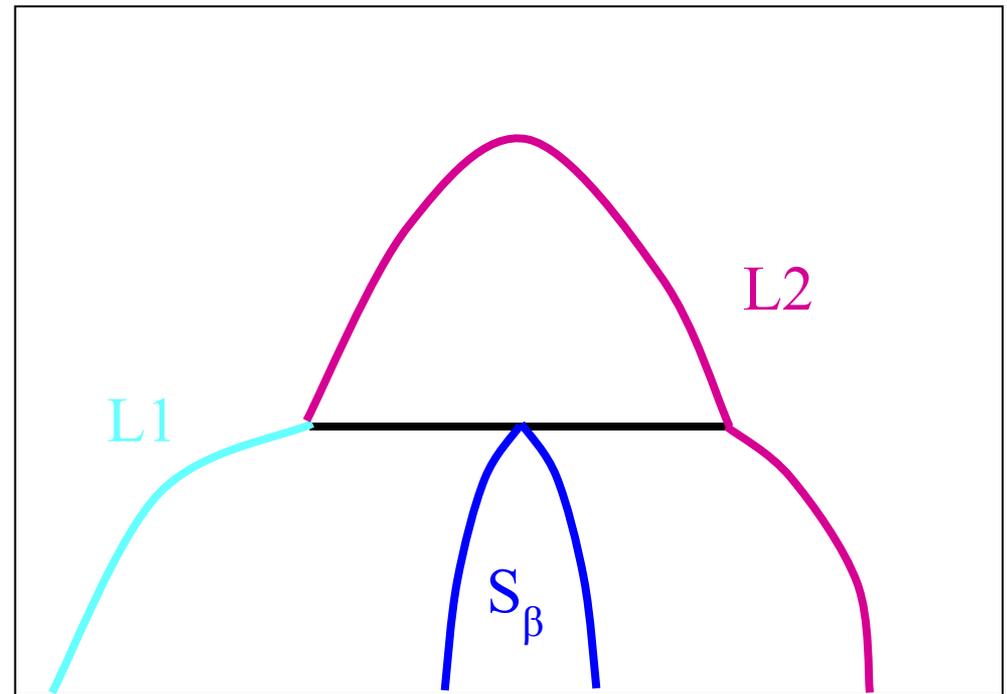


# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические
- Синтектические



T



A

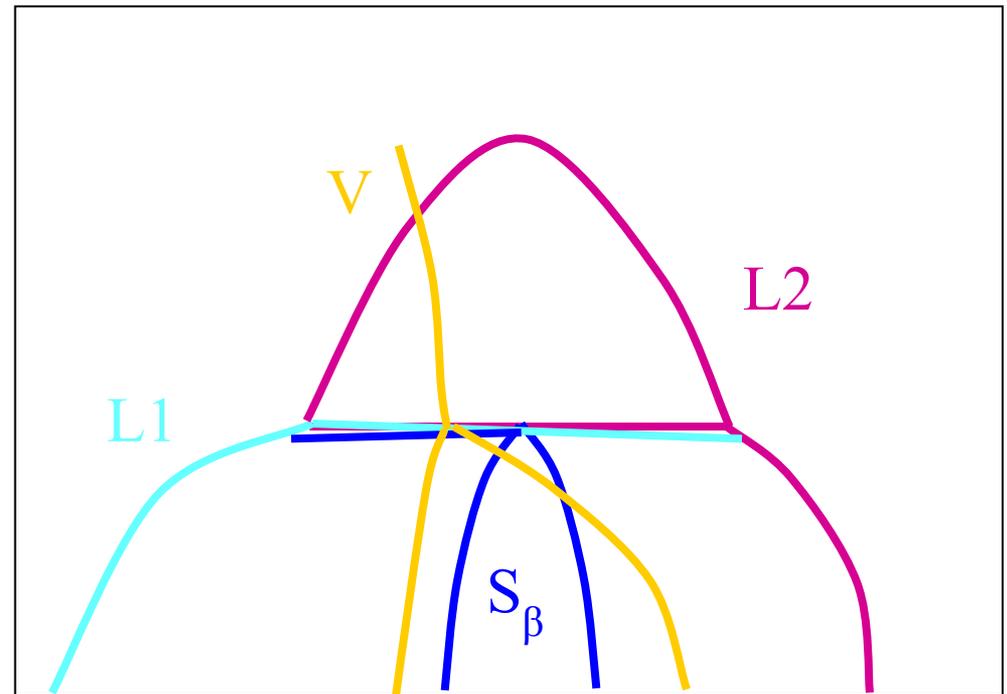
B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические
- Синтектические



T



A

B

# Системы с ограниченной растворимостью в конденсированной фазе

- Эвтектические
- Перитектические
- Монотектические
- Синтектические
- Эвтектоидные
- Перитектоидные
- Монотектоидные
- Синтектоидные